

Про фізичні властивості гірських порід, розплавів та стекол

С. Г. Іваницький, Ю. М. Чувашов, О. М. Ященко,
Г. Ф. Горбачов, В. М. Клевцов, Є. О. Рибалка

Досліджено фізичні властивості гірських порід, розплавів та стекол. Представлено результати впливу диоксиду цирконію на в'язкість розплавів та швидкість охолодження стекол.

Вступ

Гірські породи, як фізичні тіла, характеризуються базисними властивостями, до яких належать щільність та поруватість [1—4].

Вивержені гірські породи представляють собою фізико-хімічну систему, отриману в результаті процесів, що відбувалися при застиганні та кристалізації розплавлених силікатних мас — магми. Вони складаються головним чином з мінеральних сполук — силікатів. Компонентами при плавленні гірських порід та перетвореннях, які при цьому відбуваються, є не складові частини мінералів — оксиди Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO та ін., а їх сполуки: альбіт $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ або $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, діопсид $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, олівін $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, авгіт $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ або $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ та ін. Ці сполуки в процесі отримання рівноважного розплаву окремо переходять з однієї фази в іншу. Плавлення гірських порід відбувається в температурному інтервалі до встановлення рівноваги між твердою та рідкою фазами.

Серед характеристик гірських порід, які враховуються при виробництві волокон, особливе місце належить фізичним властивостям отриманих з них розплавів.

В даній роботі зроблена спроба проаналізувати вплив щільності, поруватості та складу вихідної сировини гірської породи на температуру плавлення, густину та в'язкість розплавів, температуру затвердіння (охолодження) отриманих розплавів та стекол.

Основна частина

Для дослідження гірських порід та стекол використано наступні методи: денситометрія та пікнометричний — для визначення відповідно густини та поруватості, мінералогічний склад визначали в прозорих шліфах на поляризаційному мікроскопі при збільшенні 350, хімічний склад — класичним ваговим, полум'яно-фото- та титриметричним методами та методом рентгеноспектральної флуоресценції. Розплави досліджували методом гідростатичного зважування платинової кульки (густину) та методом ротаційного високотемпературного віскозиметру (температурну залежність, зсувну в'язкість).

Щільність характеризує кількісний вміст маси речовини в одиниці об'єму.

Оскільки тверда складова гірських порід включає мінерали, що відрізняються за щільністю, щільність гірської породи визначається

© С. Г. Іваницький, Ю. М. Чувашов, О. М. Ященко, Г. Ф. Горбачов,
В. М. Клевцов, Є. О. Рибалка, 2008

Т а б л и ц я 1. Мінералогічний склад (%) і модуль пружності гірських порід

Номер проби	Плагіо-клази	Піро-ксени	Олівін	Рудні	Вто-ринні	Скло	Амфі-боли	Слю-ди	Епідот	Модуль пружності породи, ГПа
	Модуль пружності, ГПа									
	87	144	200	230	64	79	129	—	154	
1	35—45	15—25	—	—	—	50				93
2	10—15	2—3	3—8	3—5	2	75—80				92
3	36	33	—	6	6	19				107
4	30—36	33—40	—	6—10	3-6	17—19				106
5	47	16	7	3	—	40				104
6	35—50	20—25	10—20	3—5	—	7—22				148
7	40—65	30—50	—	—	5	3—17				108
8	40—65	15—22	5—10	2—10	5—10	5—10				98
9	50—55	28	—	3—5	5—10	—	7	2		102
10	15—40	—	—	0,3—1,5		Актиноліт 30—50		30		100
11	50—70	20—25		1—5						117
12	25—30	—	—	10—20	20—25	Актиноліт 30—35		10—15		140
13	20—35	—	0,5	5	—	30—35	0—20			126
14	30—48	—	—	2—10			0—20			146
15	35—40	30—32		1—2			28—32			121

величиною середньовагової складової її мінералів і розраховується за формулою

$$\Delta_T = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta_i V_i = \Delta_{T1} V_1 + \Delta_{T2} V_2 + \dots + \Delta_{Tn} V_n, \quad (1)$$

де n — число мінералів, що входять до складу породи; $\Delta_{T1}, \Delta_{T2}, \dots, \Delta_{Tn}$ и V_1, V_2, \dots, V_n — щільність та об'єми, які займають окремі мінерали в одиниці об'єму породи.

Щільність магматичних гірських порід змінюється в межах від 2,4 до 3,35 г/см³. Збільшення її відбувається у такій послідовності: від кислих до основних та ультраосновних порід, що пояснюється зростанням вмісту залізомагnezіальних (олівін, піроксени, рогові обманки, біотит, мусковіт та ін.) складових з підвищеною щільністю (3,1—3,5 г/см³) [1—4]. В табл. 1 наведено мінералогічний склад і модуль пружності гірських порід та їх породоутворюючих сполук.

Ультраосновні (перидотит) породи мають щільність 3,1—3,25, основні (габбро) — 2,9—3,1, середні (діорит) — 2,7—2,9, кислі кристалічні — 2,5—2,7 г/см³.

Базальти основного складу мають щільність 2,7—2,8, середнього — 2,5—2,6, кислі — 2,3—2,4 г/см³. При однаковому мінеральному складі щільність породи з кристалічною структурою вища ніж зі стекловатою.

Середню щільність сировини гірських порід ρ_0 (г/см³) визначали, вимірюючи масу одиниці об'єму зразків породи з порами по формулі

$$\rho_0 = \frac{m}{V}. \quad (2)$$

де m, V — маса (г) та об'єм (см³) зразка.

Т а б л и ц я 2. Фізичні характеристики гірських порід та стекол

Номер проби	Щільність породи ρ_p , $\cdot 10^3$ кг/м ³	Поруватість породи, %	Щільність породи без пор $\rho_{п100\%}$, $\cdot 10^3$ кг/м ³	Густина скла ρ_c , $\cdot 10^3$ кг/м ³
1	2,64	1,6	2,68	2,67
2	2,77	2,6	2,84	2,74
3	2,84	2	2,91	2,90
4	2,8	2,5	2,87	2,71
5	2,64	3,8	2,75	2,74
6	2,96	1,2	3,00	2,81
7	2,84	2,7	2,92	2,73
8	2,74	2,9	2,82	2,70
9	2,93	1,6	2,98	2,77
10	3	3,1	3,10	2,74
11	2,8	1,2	2,83	2,82
12	2,97	2,8	3,06	2,79
14	3,1	0,5	3,12	2,87
15	3,03	1,8	3,09	2,86

Дійсну (істинну) щільність ρ (г/см³) розраховували по формулі

$$\rho = \frac{m\rho_v}{m + m_1 - m_2}, \quad (3)$$

де m — маса наважки порошку, висушеного до постійної маси; ρ_v — густина води — 1 г/см³; m_1 — маса пікнометру з дистильованою водою, г; m_2 — маса пікнометру з наважкою і дистильованою водою, г.

За результат приймали середньоарифметичне значення п'ятьох паралельних випробувань (табл. 2).

Густина стекол в основному залежить від їх хімічного складу і в меншій мірі від теплового минулого. Систематичний аналіз густини розплавів та стекол в часі та в залежності від температури дозволяє оцінювати отримані результати та пояснювати їх зміною складу стекол, їх тепловим минулим та в подальшому ліквідувати порушення технологічного процесу (табл. 2). З табл. 2 випливає, що для різних видів гірських порід щільність коливається в межах 7—9%. Виміри густини розплавів проводили методом гідростатичного зважування платинової кульки [5]. Аналіз даних, наведених в табл. 2, показує, що густина розплавів гірських порід зі збільшенням температури лінійно зменшується і може бути описана формулою [5, 6]

$$\rho = \rho_0 + k(t - t_0), \quad (4)$$

де k — температурний коефіцієнт густини; ρ — густина розплавів при самій низькій температурі дослідів; t — температура дослідів.

Збільшення густини розплавів незначне і складає 1—1,8% в діапазоні температур 1450—1250 °С. Більш значні зміни густини спостерігаються в залежності від хімічного складу (табл. 3, проби № 1—5, 15).

Однією з основних властивостей склоутворюючого розплаву, що характеризує внутрішню тертя, яке виникає при переміщенні одного шару

розплаву відносно іншого, є в'язкість. Від діапазону зміни в'язкості залежить можливість формування стекел та скловолокон різними способами. В'язкість силікатних розплавів змінюється в досить широких межах.

Вплив густини розплавів на технологічний процес одержання волокон проявляється через величину витоку розплаву через філь'єру — кінетичну в'язкість (відношення зсувної в'язкості до густини). Відомо, що з усіх фізико-хімічних властивостей розплавів стекел в'язкість особливо залежить від хімічного складу [7—10]. До оксидів, що збільшують в'язкість стекел, відносять кремнезем, оксиди алюмінію та цирконію; до оксидів, що зменшують в'язкість, — оксиди натрію, калію, літію, барію. При високих температурах знижує в'язкість скла оксид цинку. Оксид магнію підвищує в'язкість скла в меншій мірі, ніж оксид алюмінію. Порізнному впливають на в'язкість скла оксид кальцію та борний ангідрид. Оксид кальцію при низьких температурах підвищує в'язкість розплавів стекел, а при високих температурах в кількості 8—10% знижує. Зі збільшенням вмісту оксиду кальцію в'язкість скла зростає. При заміні оксиду кальцію оксидом магнію в'язкість скла при високих температурах збільшується. Борний ангідрид значно знижує в'язкість скла при високих температурах, при низьких температурах при введенні 14—15% B_2O_3 в'язкість скла зростає, а збільшення вмісту B_2O_3 призводить до зменшення показника в'язкості.

Виміри зсувної в'язкості η_s проводили за допомогою ротаційного віскозиметру [7, 11, 12] на розплавах гірських порід (табл. 3, проби № 1—15) та на штучному силікатному розплаві (табл. 3, проба № 16). Зсувна в'язкість розплавів гірських порід збільшується зі зменшенням температури і в інтервалі температур вище температури верхньої межі кристалізації описується відомим рівнянням Арреніуса—Ейрінга [13, 14]

$$\eta = A \exp \frac{E_\eta}{RT}, \quad (5)$$

де E_η — енергія активації в'язкої течії, кДж/моль; R — універсальна газова константа; T — абсолютна температура, К; A — константа.

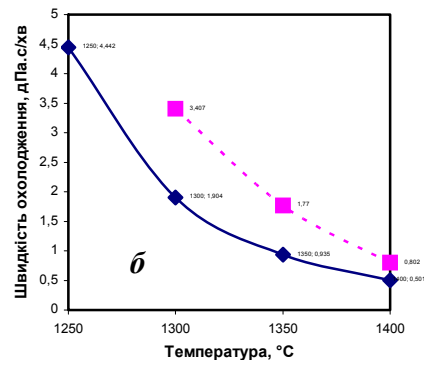
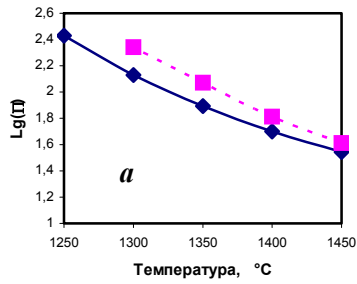
Енергію активації в'язкої течії розраховували по формулі

$$E_\eta = 19,1 \frac{\lg \eta_{T_1} - \lg \eta_{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (6)$$

де T_1 і T_2 — температури (К) на залежності $\lg \eta$ від $\frac{1}{T}$ (рис. 1).

Як впливає з табл. 3, зсувна в'язкість в температурному діапазоні 1450—1300 °С для різних розплавів гірських порід змінюється при температурі 1450 °С в межах від 18 (проба № 15) до 280 дПа·с (проба № 11) і при 1300 °С відповідно від 51 до 1290 дПа·с. Зсувна в'язкість зумовлює температурний інтервал формування волокон і величину дефектності їх поверхні, котра, в свою чергу, безпосередньо впливає на міцність.

В'язкість силікатних розплавів змінюється в досить широких межах. При охолодженні (зниженні температури) розплаву в'язкість його збільшується спочатку повільно, а потім плавно і досить швидко до перетворення рідини в скло.



Залежність логарифма в'язкості (*a*) та швидкості охолодження (*б*) розплавів від температури: ♦, ■ — проби № 3 та 16 відповідно.

Структура скла та його властивості залежать від швидкості охолодження розплаву. Скла одного й того ж складу, які отримані при різних швидкостях охолодження, мають неоднакову структуру та властивості [7, 15]. Класичні стекла з гірських порід отримували швидким охолодженням розплавів таким чином, щоб виключити кристалізацію.

Розплави стекел не мають явно визначеної температури затвердіння або плавлення. Вказані процеси відбуваються поступово в певному температурному інтервалі [7, 9]. При охолодженні розплави переходять з рідкого стану в пластичний і далі в твердий. При нагріванні скло переходить з твердого стану в пластичний, при більш високих температурах — в рідкий. На процеси твердіння—розм'якшення, як і на в'язкість, впливає хімічний склад розплаву. Оксиди, що підвищують в'язкість, як правило, збільшують швидкість твердіння і навпаки.

Швидкість твердіння (охолодження) скла залежить від його фізичних властивостей і умов охолодження. При однакових умовах охолодження на швидкість і рівномірність твердіння скла впливає теплопрозорість: зі зменшенням теплопрозорості збільшується нерівномірність охолодження і твердіння. Менш теплопрозорі стекла швидше охолоджуються в поверхневому шарі та повільніше з середини. Нерівномірність твердіння збільшує кількість оксидів заліза, які значно знижують теплопрозорість скломаси.

Швидкість твердіння (охолодження) розплавів стекел характеризується зміною в'язкості зі зміною температури та часу (швидкістю охолодження):

$$V_{\text{ТВ}} = \frac{d\eta}{dt} \cdot \frac{dt}{d\tau}, \quad (7)$$

де η — в'язкість; t — температура; τ — час.

На рисунку наведено залежності в'язкості та швидкості охолодження від температури. Поступове зниження температури сприяє випаданню кристалічної фази з розплаву. При охолодженні базальтових розплавів при температурі 1250 °C починається виділення дрібних кристалів магнетиту, що приводить до посвітління прилягаючих ділянок основної склоподібної маси й сприяє спонтанному ходу кристалізації [16—18].

Т а б л и ц я 4. Характеристики густини породи, розплавів та затверділих стекол

Номер проби	Густина ρ , $\cdot 10^{-3}$ кг/м ³						
	породи		розплаву ρ_p при T				скла ρ_c
	ρ_p експер.	$\rho_{пр}$ розрах.	1450	1400	1350	1300	
1	2,64	3,07	2,510	2,515	2,520	2,525	2,70
2	2,77	2,95	2,520	2,526	2,530	2,535	2,74
3	2,84	3,31	2,614	2,618	2,623	2,629	2,90
4	2,8	3,16	2,608	2,416	2,621	2,626	2,71
5	2,64	3,15	2,541	2,547	2,554	2,561	2,75
15	2,96	3,25	2,644	2,652	2,659	2,668	2,86
16	—	—	—	—	—	—	3,00

При 1200 °С виділяються окремі, одиничні кристалики польового шпату або плагіоклазу. Далі різко збільшується число центрів кристалізації плагіоклазу й виникає кристалічна сітка з дрібних кристаликів плагіоклазу. При подальшому зниженні температури (≤ 1100 °С) паралельно з виділенням магнезиту і плагіоклазу починають виділятися кристали піроксену. Основні мінерали, що входять до складу охолоджених стекол, — піроксени, плагіоклази, олівін, магнетит і ін. Застигле скло має доволі однорідну мілкокристалічну структуру, велику густину ((2,89—3,0)·10³ кг/м³), малу поруватість (0,99—1,8%), високу твердість. В табл. 4 наведено характеристики породи та густину розплавів і затверділих стекол. У випадку штучно синтезованої сировини (з додаванням оксиду цирконію, проба № 16) дослідження показали наявність дисперсної кристалізації в об'ємі стекол, отриманих як з швидкоохолоджених розплавів, так і при поступовому охолодженні. При цьому розмір кристалів (0,25—0,81 мкм) і їх щільність залежали від часу варки, методу та швидкості охолодження.

Висновки

Гірські породи представляють собою неоднорідні середовища зі значними коливаннями хімічного складу.

В більшості випадків густина охолодженого скла більше за густину розплаву і залежить від умов його формування (температури, швидкості охолодження).

Величина різниці по щільності складових гірських порід, очевидно, характеризує кількість мікрोकристалічної фази.

Досліджені характеристики в'язкості розплавів гірських порід в інтервалі температур 1450—1250 °С показали велику чутливість до зміни складу сировини. Залежність в'язкості від складу досить неоднозначна, розрахунки в'язкості повинні бути зроблені в індивідуальному порядку до кожної проби сировини.

1. Кузнецов Е. А. Петрография магматических и метаморфических пород. — М., 1956.
2. Барон Л. И., Логунцов Б. М., Позин Е. З. Определение свойств горных пород. — М., 1962.

3. *Ржевский В. В., Новик Г. Я.* Основы физики горных пород. — М., 1967.
4. *Справочник физических констант горных пород* / Пер. с англ. — М., 1969.
5. *Горбачев Г. Ф., Сперкач В. С., Сергеев В. П., Чувашов Ю. Н.* Акустическая спектроскопия расплавов горных пород. — 1993. — С. 66. — (Препр. АН Украины, Ин-т пробл. материаловедения).
6. *Киндзеры В. Д.* Методы измерения свойств материалов при температуре свыше 1400 °С, влияние различных факторов // Исследования при высоких температурах. — М.: Metallurgizdat, 1963. — С. 454—455.
7. *Асланова М. С., Колесов Ю. И., Хазанов В. Е. и др.* Стекланные волокна. — М.: Химия, 1979. — С. 250—270.
8. *Джигирис Д. Д., Махова М. Ф.* Основы производства базальтовых волокон и изделий. — М., 2002. — С. 48—53.
9. *Manfre G.* // Glass Technology. — 1969. — **10**, No. 4.
10. *Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р., Батанова А. М. и др.* Экспериментальная и техническая петрология. — М.: Научный Мир, 2000. — 416 с.
11. *Глазов В. М., Вобст М., Тимошенко В. И.* Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. — М.: Metallurgiya, 1989. — С. 50—60.
12. *Китайгородский И. И., Качалов Н. Н., Варчин В. В. и др.* Технология стекла. — М.: Стройиздат, 1961.
13. *Бонди А.* Теория вязкости. Реология / Под ред. Ф. Эйриха. — М.: Высш. школа, 1980. — 352 с.
14. *Киндзеры В. Д.* Измерение при высоких температурах // НТИ литература по черной и цветной металлургии. — М., 1963. — С. 254—257.
15. *Школьников Я. А.* Стекланное штапельное волокно. — М.: Химия, 1969.
16. *Рашин Г. А., Четвериков С. Д.* Петрохимический метод оценки сырья для каменного литья // Изв. вузов. Геология и разведка. — 1964. — № 9.
17. *Хан Б. Х., Быков И. И., Кораблин В. П., Ладохин С. В.* Затвердевание и кристаллизация каменного литья. — К.: Наук. думка, 1969.
18. *Рашин Г. А.* Возможности управляемого минералообразования в петрургии // Проблемы каменного литья. Вып. 2. — К.: Изд-во АН УССР, 1968.